

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

(3)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06285332 A**

(43) Date of publication of application: **11.10.94**

(51) Int. Cl      **B01D 53/34**  
                 **B01D 53/34**  
                 **C23F 4/00**

(21) Application number: **05098461**

(22) Date of filing: **31.03.93**

(71) Applicant      **SHOWA DENKO KK**

(72) Inventor:      **KASHIWADA KUNIO**  
**ATOBE HITOSHI**  
**KANEKO TORAICHI**  
**YANO SHINICHI**

**(54) TREATMENT OF WASTE DRY-ETCHING GAS**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To treat a waste dry-etching gas by removing the poisonous gas or the harmful acidic and oxidizing gases in the waste gas using gaseous fluorine, chlorine and bromine by one cleaning.

**CONSTITUTION:** In treatment of waste dry-etching gas

using gasesous halogens, the gas is washed with a mixed aq. soln. obtained by adding tetramethylammonium hydroxide and/or tetramethylammonium (bi)carbonate to an aq. tetramethylammonium sulfite soln.

**COPYRIGHT:** (C)1994,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-285332

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
B 0 1 D 53/34  
C 2 3 F 4/00

識別記号 134 Z  
ZAB  
ZAB A 8414-4K

F I

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平5-98461  
(22)出願日 平成5年(1993)3月31日

(71)出願人 000002004  
昭和電工株式会社  
東京都港区芝大門1丁目13番9号  
(72)発明者 柏田 邦夫  
神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電  
工株式会社川崎工場内  
(72)発明者 跡辺 仁志  
神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電  
工株式会社川崎工場内  
(72)発明者 金子 虎一  
神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電  
工株式会社川崎工場内  
(74)代理人 弁理士 秋元 輝雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ドライエッティング排ガスの処理方法

(57)【要約】

【目的】 フッ素系、塩素系、臭素系ガスを用いるドライエッティング排ガス中の毒性ガスあるいは安全上問題となる酸性および酸化性ガスを一段の洗浄によって除去することができるドライエッティング排ガスの処理方法を開発する。

【構成】 ハロゲン系ガスを用いるドライエッティング排ガスの処理方法において、ドライエッティング排ガスを亜硫酸テトラメチルアンモニウム水溶液にテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドおよび／または(重)炭酸テトラメチルアンモニウムを加えた混合水溶液で洗浄することを特徴とするドライエッティング排ガスの処理方法により目的を達成できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハロゲン系ガスを用いるドライエッチング排ガスの処理方法において、ドライエッチング排ガスを亜硫酸テトラメチルアンモニウム水溶液にテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドおよび／または

(重) 炭酸テトラメチルアンモニウムを加えた混合水溶液で洗浄することを特徴とするドライエッチング排ガスの処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はドライエッチング排ガスの処理方法に関するものであり、さらに詳しくは主としてフッ素系ガス、塩素系ガス、臭素系ガスなどのハロゲン系ガスを用いるドライエッチング排ガスの処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来技術】 近年、集積回路の高集積化は高まるばかりで、そのエッチング工程はほとんどウェットエッチングからドライエッチングにかわり、ドライエッチング技術も微細加工化に向けて技術革新が活発に行われている。一方、地球環境問題および半導体工場の安全に対する取組みが活発になり、ドライエッチングなどに使用される毒性ガスやプラズマプロセスで発生する毒性ガスなどは局所で除去する乾式除害装置が普及してきている。

【0003】 ドライエッチングに用いられるハロゲン系ガスの内、フッ素ガスとしては $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{SF}_6$ などが挙げられ、塩素系ガスとしては $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HC}_1$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{ClF}_3$ などが挙げられ、臭素系ガスとしては $\text{HBr}$ 、 $\text{Br}_2$ などが挙げられる。これらのハロゲン系ガスは単独あるいは二種以上の混合ガスとして用いられたり、さらに $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ などのガスを添加し、混合ガスとして用いられる。ドライエッチングに使用されたこれらのガスは装置内でプラズマ化されるため化学反応によって変化し、ほとんどの場合、種々の毒性ガスや安全上問題となるガスを含んで排出される。

【0004】 これらのガスとしては、 $\text{F}_2$ 、 $\text{COF}_2$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SF}_4$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{NC}_13$ 、 $\text{NB}_{\text{Br}3}$ などがあり、このうち安全上問題となるガスとしては、プラスチック材料およびパラフィン系オイルなどと反応する $\text{NOx}$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{F}_2$ 、およびそれ自体が爆発性物質である $\text{NC}_13$ 、 $\text{NB}_{\text{Br}3}$ がある。特に $\text{NOx}$ はパラフィン系オイルと反応して硝酸エステルなどの爆発性化合物を生成する。フッ素系ガスを用いるドライエッチング排ガスの処理方法として、排ガスを亜硫酸塩水溶液にアンモニア水などを加えた混合水溶液で洗浄する方法が提案されているが(特公平1-49532号公報)、フッ素系ガス、塩素系ガス、臭素系ガスなどのハロゲン系ガスを用いるドライエッチング排ガスの処理には未だ改良の余地がある。このように上記排ガスの処

理について、安全対策を考慮した除去方法は提案されておらず、現に吸着などを利用した乾式除去装置において爆発事故があったことが報告されている。半導体工場に適用可能な処理方法を早急に開発することが望まれている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 除去を必要とする排ガス成分は、大別すると $\text{HF}$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{COF}_2$ 、 $\text{SF}_4$ などの酸性ガスと、 $\text{O}_3$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{NOx}$ 、 $\text{NC}_13$ 、 $\text{NB}_{\text{Br}3}$ などの酸化性ガスとに分類され、処理方法としては、吸着法、気相触媒反応法、湿式法などがある。しかし排ガス成分を考慮した場合、吸着法は危険物質が濃縮されるため、安全上採用が難しく又気相触媒反応法は費用がかかり経済性の面で難点がある。

【0006】 アルカリ金属類を含有した吸収液を用いた湿式法もあるが、半導体工場では $\text{Na}$ などのアルカリ金属類はデバイスに対する金属汚染の中でも最もきらわれる金属類であり、半導体工場内でのこれらアルカリ金属類を用いた処理方法は採用されないのが実情である。本発明の目的は、主としてフッ素系ガス、塩素系ガス、臭素系ガスなどのハロゲン系ガスを用いるドライエッチング排ガスの処理方法であって、半導体工場内で問題となるアルカリ金属類を用いず、地球環境問題および安全対策を考慮した、半導体工場に適用可能な経済的な処理方法を提供することである。

## 【0007】

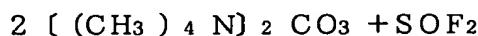
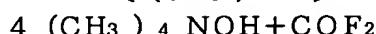
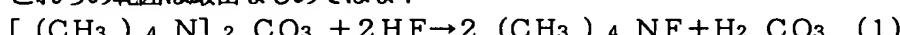
【課題を解決するための手段】 本発明者等は上記の点に鑑み、アルカリ金属類を用いない湿式法について鋭意研究を重ねた結果、アルカリ性を有するテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド溶液およびその(重)炭酸塩溶液による洗浄により酸性ガスが効率よく除去され、またテトラメチルアンモニウムの亜硫酸塩溶液による洗浄が酸化性ガスの除去に極めて有効であることを見いだして本発明をなすに至った。

【0008】 本発明は、ハロゲン系ガスを用いるドライエッチング排ガスの処理方法において、ドライエッチング排ガスを亜硫酸テトラメチルアンモニウム水溶液にテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドおよび／または(重)炭酸テトラメチルアンモニウムを加えた混合水溶液で洗浄することを特徴とするドライエッチング排ガスの処理方法である。

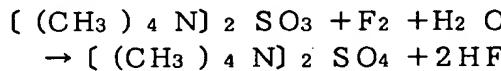
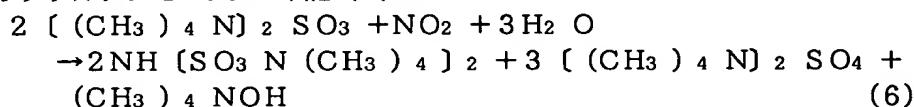
【0009】 以下本発明を詳細に説明する。本発明においては、上記のように半導体工場ではアルカリ金属、アルカリ土類金属が忌避されるためアルカリ源としてテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド[( $\text{CH}_3$ )<sub>4</sub> $\text{NOH}$ ]水溶液(以下TMHと略す)および／または(重)炭酸テトラメチルアンモニウム[( $\text{CH}_3$ )<sub>4</sub> $\text{N}]_2\text{CO}_3$ 、( $\text{CH}_3$ )<sub>4</sub> $\text{NHCO}_3$ を用い、それらを亜硫酸塩水溶液に混合した混合水溶液を洗浄液として使用する。亜硫酸塩としてはアルカリ金属、アルカリ土

類金属以外の亜硫酸塩を用いることができるが、特に亜硫酸テトラメチルアンモニウム  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{SO}_3$  が好ましい。

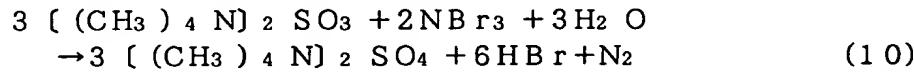
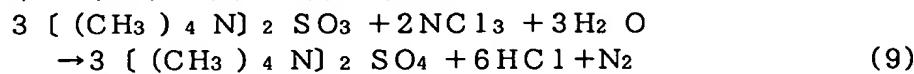
【0010】TMH、 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NHCO}_3$  を含んだ  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{SO}_3$  水溶液は、pH 5以上、好ましくは pH 8以上に調整される。上記成分の濃度は排ガス成分によって異なるが、おおよそ、 $\text{SO}_3^{2-}$  濃度：0. 1～2 mol/l リットル、 $\text{CO}_3^{2-}$  濃度：0. 1～2 mol/l リットル、 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ ：0. 1～3. 0 mol/l リットル の範囲に調整される。これらの範囲は厳密なものではな\*



【0013】また酸化性ガス、例えば $\text{NO}_x$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{O}_2$  ※～(8) に示す式に従って反応除去される。  
3などは亜硫酸テトラメチルアンモニウムと下記(6)※



【0014】 $\text{NC}_13$ 、 $\text{NB}_{\text{Br}_3}$ などの塩素系および臭素系排ガスは下記(9)～(10)に示す式に従って反応除去される。



【0015】従って、本発明のTMHおよび/または(重)炭酸テトラメチルアンモニウムを含む亜硫酸テトラメチルアンモニウム水溶液によって洗浄することにより、主としてフッ素系ガス、塩素系ガス、臭素系ガスなどのハロゲン系ガスを用いるドライエッキング排ガス中に含まれる酸性または酸化性の毒性ガスや、安全上問題となるガス成分を一段の洗浄によって除去することができる。

【0016】本発明で用いる洗浄液に本発明の主旨を逸脱しない範囲で、界面活性剤、各種溶剤、pH指示薬などを配合しても差し支えない。

【0017】

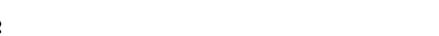
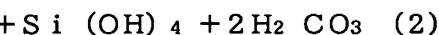
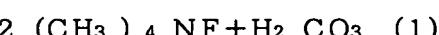
【実施例】以下本発明を実施例により、具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

(実施例1)  $\text{CF}_4$  250 ml/min、 $\text{O}_2$  200 m

\*く、うす過ぎると吸収保有量が少な過ぎ、濃過ぎると吸収生成物の濃度が高くなり沈殿物などが生成し好ましくないので、適宜決めることが好ましい。また、洗浄温度は吸収速度にはほとんど影響しないが、室温以上であれば問題ない。

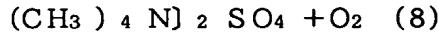
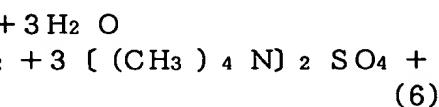
【0011】上記排ガス成分のうち酸性ガスとして例えば、 $\text{HF}$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{COF}_2$ 、 $\text{SF}_4$ 、 $\text{SOF}_2$ などは本発明の混合洗浄液中のアルカリと下記(1)～(5)に示す反応式に従って反応除去される。

【0012】



【0013】また酸化性ガス、例えば $\text{NO}_x$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{O}_2$  ※～(8) に示す式に従って反応除去される。

3などは亜硫酸テトラメチルアンモニウムと下記(6)※



【0015】従って、本発明のTMHおよび/または(重)炭酸テトラメチルアンモニウムを含む亜硫酸テトラメチルアンモニウム水溶液によって洗浄することにより、主としてフッ素系ガス、塩素系ガス、臭素系ガスなどのハロゲン系ガスを用いるドライエッキング排ガス中に含まれる酸性または酸化性の毒性ガスや、安全上問題となるガス成分を一段の洗浄によって除去することができる。

【0016】本発明で用いる洗浄液に本発明の主旨を逸脱しない範囲で、界面活性剤、各種溶剤、pH指示薬などを配合しても差し支えない。

【0017】

【実施例】以下本発明を実施例により、具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

(実施例1)  $\text{CF}_4$  250 ml/min、 $\text{O}_2$  200 m

40 1/min、 $\text{N}_2$  50 ml/minを供給しているドライエッキング装置より排出されるガス組成を分析したところ、 $\text{NO}_2$  1400 ppm、 $\text{O}_3$  1000 ppm、 $\text{SiF}_4$  5000 ppmが含まれていた。排出ガスは $\text{N}_2$ によって希釈されており、ガス量は3リットル/minである。この排出ガスを直径200mm、充填物1Bネットリングを使用した充填高500mmの充填塔に導入し、塔頂より  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{SO}_3$  0. 3 mol/l リットル、 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  2. 2 mol/l リットル、pH 1.4の水溶液を5リットル/minの速度で供給して、向流によって上記排ガスを洗浄した。出口ガス中の $\text{NO}_2$  1 ppm以下、 $\text{O}_3$  0. 1 ppm以下、 $\text{SiF}_4$  1 ppm以下であった。

【0018】(実施例2)  $\text{CF}_4$  120 ml/min、 $\text{O}_2$  20 ml/minを供給しているドライエッキング装置より排出されるガス組成を分析したところ $\text{F}_2$  40

0 ppm、O<sub>3</sub> 500 ppm、SiF<sub>4</sub> 3000 ppmであった。ガス量はN<sub>2</sub>によって希釈されており3リットル/minである。この排出ガスを直径200mm、充填物1Bネットリングを使用した充填高500mmの充填塔に導入し、塔頂より [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0.2 mol/リットル、[(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1.0 mol/リットル、(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH 0.2 mol/リットル、pH 12の水溶液を5リットル/minの速度で供給して、向流によって上記排ガスを洗浄した。出口ガス中のF<sub>2</sub> 1 ppm以下、O<sub>3</sub> 0.1 ppm以下、SiF<sub>4</sub> 1 ppmであった。

【0019】(実施例3) CF<sub>4</sub> 250 ml/min、O<sub>2</sub> 200 ml/min、N<sub>2</sub> 50 ml/minを供給しているドライエッティング装置より排出されるガス組成を分析したところ、NO<sub>2</sub> 1400 ppm、O<sub>3</sub> 100 ppm、SiF<sub>4</sub> 5000 ppmが含まれていた。排出ガスはN<sub>2</sub>によって希釈されており、ガス量は3リットル/minである。この排出ガスを直径200mm、充填物1Bネットリングを使用した充填高500mmの充填塔に導入し、塔頂より [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0.3 mol/リットル、(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NHCO<sub>3</sub> 2 mol/リットル、pH 8.5の水溶液を5リットル/minの速度で供給して、向流によって上記排ガスを洗浄した。出口ガス中のNO<sub>2</sub> 1 ppm以下、O<sub>3</sub> 0.1 ppm以下、SiF<sub>4</sub> 1 ppm以下であった。

【0020】(実施例4) HBr 40 ml/min、Cl<sub>2</sub> 40 ml/min、N<sub>2</sub> 70 ml/minを供給し

ているドライエッティング装置より排出されるガス組成を分析したところ、HBr、HC1トータル5000 ppm、Cl<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>トータル5000 ppm、SiCl<sub>4</sub>、SiBr<sub>4</sub>トータル1000 ppm、NC<sub>13</sub>、NB<sub>3</sub>トータル10 ppmであった。ガス量はN<sub>2</sub>によって希釈されており、6リットル/minである。この排出ガスを直径200mm、充填物1Bネットリングを使用した充填高500mmの充填塔に導入し、塔頂より [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0.3 mol/リットル、(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH 2.2 mol/リットル、pH 14の水溶液を5リットル/minの速度で供給して、向流によって上記排ガスを洗浄した。出口ガス中のHBr、HC1トータル1 ppm以下、Cl<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>トータル0.1 ppm以下、NC<sub>13</sub>、NB<sub>3</sub>トータル0.1 ppm以下であった。

#### 【0021】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の方法により、フッ素系、塩素系、臭素系ガスなどのハロゲン系ガスを用いるドライエッティング排ガス中の毒性ガスあるいは安全上問題となる酸性および酸化性ガスを一段の洗浄によって除去することができる。本発明の方法は半導体製造において好ましく使用される。本発明の方法は、半導体工場内で問題となるアルカリ金属類を用いず、地球環境問題および安全対策を考慮した経済的な処理方法であり、半導体製造において好ましく使用することができるので、その産業上の利用価値が高い。

---

フロントページの続き

(72)発明者 矢野 偵一

神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電  
工株式会社川崎工場内